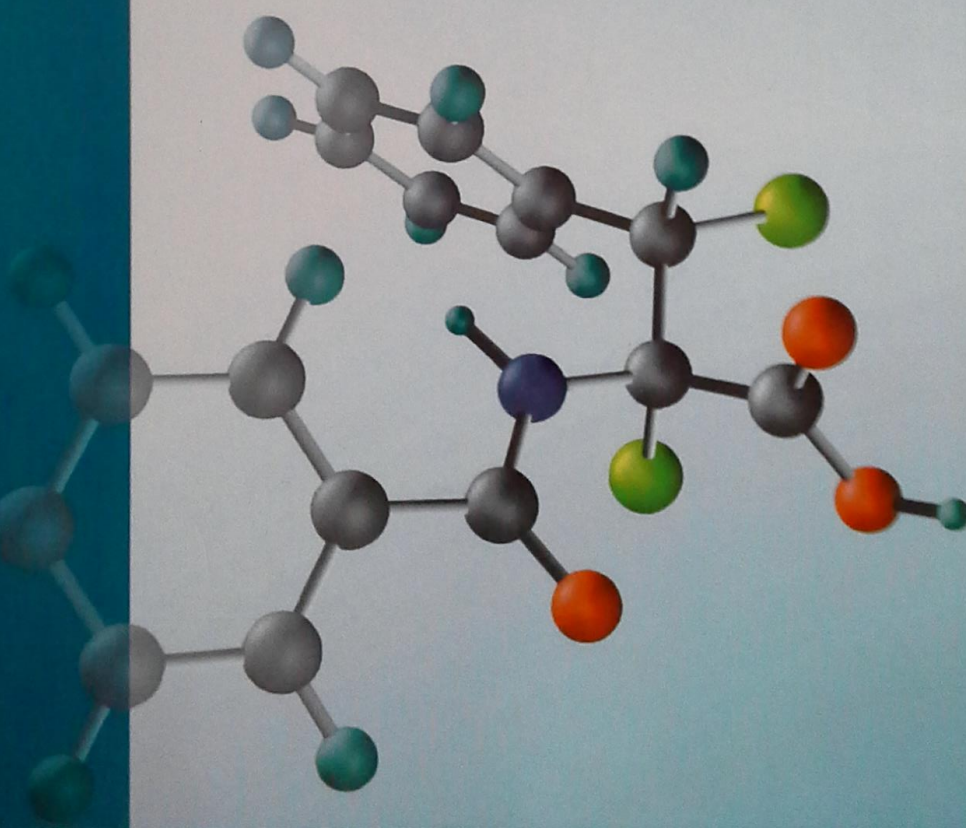


ISSN 0321-4095

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ВОПРОСЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



2007

№ 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА (I, III, V) В ПРЕПАРАТАХ ВЕТЕРИНАРНОГО И МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск
Львовская национальная академия ветеринарной медицины им. С.З. Гжицкого
Государственный научно-исследовательский контрольный институт ветеринарных препаратов и кормовых добавок, г. Львов

РАЗРАБОТАНЫ МЕТОДИКИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРА (ГИПОХЛОРИТ-, ХЛОРИТ- И ХЛОРАТ-ИОНОВ) В ПРЕПАРАТАХ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ. ПРЕДЛОЖЕННЫЕ МЕТОДИКИ ОСНОВАНЫ НА РАЗЛИЧНОЙ СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ С ИОДИДОМ КАЛИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ С ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФИКСАЦИЕЙ ТОЧКИ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ.

Введение

Препараты, содержащие активный хлор, представляют довольно обширную группу лекарственных и дезинфицирующих средств. Наряду с препаратами органического происхождения (хлорамины, хлоргидантоины, хлортетрациклины, производные хлоризоциануровой кислоты и др.) в последнее время активно используются лекарственные, ветеринарные и дезинфицирующие средства неорганической природы, такие как гипохлорит кальция, натрия, калия, лития и т.п. На рынке лекарственных и ветеринарных препаратов в качестве средства общего назначения с широким спектром лечебного и профилактического действия предлагаются растворы гипохлорита натрия, полученные электрохимическим способом [1]. Российскими и украинскими производителями разрабатываются новые промышленные технологии (получение дезраствора Деосепт и ветеринарного препарата Септокс), а также электролизеры для синтеза растворов гипохлорита натрия в местах потребления (например, ЭДО, ДЭО-МЕДЭК, ЭЛМА-1, СТЕЛ, КЛЮЧ и т.д.). В настоящее время все стороны изучаются химический состав, стабильность и биологическая активность растворов гипохлорита натрия, полученных электрохимическим способом [1–4].

Поскольку биологическая активности растворов на основе гипохлорита натрия определяется исключительно их химическим составом возникла необходимость в разработке надежных методов анализа хлорсодержащих продуктов электролиза в получаемых препаратах. Основным качественным показателем гипохлоритных дезинфицирующих

растворов, характеризующих их общую окислительную активность, является содержание в них активного хлора (т.е. суммарного содержания свободного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-ионов). Обычно используется йодометрический метод титрования в сернокислых растворах, основанный на титровании йода, выделившегося в результате взаимодействия гипохлорит-ионов с йодид-ионами, стандартизированным раствором тиосульфата с индикатором крахмалом [5]. Общеизвестна также методика определения активного хлора в отбеливателях, основанная на получении окрашенных растворов при добавлении к растворам гипохлорита минеральной кислоты, KJ и крахмала. Испытуемые растворы сравнивают со стандартами, содержащими какой-либо подходящий краситель (метиловый синий, $CuSO_4$ и др.) Более чувствительным является ортотолдиновый метод [1,6].

Для контроля качества дезинфицирующих средств вполне достаточно такого показателя как количество активного хлора. В то же время как для лекарственных, так и ветеринарных гипохлоритных препаратов необходимо устанавливать точную концентрацию гипохлорит- и хлорид-ионов, а также контролировать содержание других продуктов электролиза, таких как ClO_2^- и ClO_3^- -ионы, которые являются токсичными для человека и животных.

В определенном интервале pH концентрацию гипохлорита натрия можно определять йодометрическим методом, но арбитражным методом определения гипохлорит-ионов в присутствии хлорита и хлората является арсенометрический метод [6]. Определение хлорит- и хлорат-ионов этим методом

Определение кислородсодержащих соединений хлора (I, III, V)

осуществляется в присутствии катализатора — осмиевой кислоты, гипохлорит-ионы при этом можно разрушить введением $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Известен также косвенный титриметрический метод, основанный на восстановлении гипохлорит-ионов гексацианоферратом (II), а образующийся в ходе реакции гексацианоферрат (III) титруют стандартным раствором аскорбиновой кислоты (индикатор — диоксифенолиндофенол) [7]. Хлорит-ионы мешают определению. Использование в качестве титрантов нитрита натрия, сульфита натрия, соли Мора или гидразинсульфата не получило широкого применения [8].

Среди электрохимических методов анализа кислородсодержащих неорганических соединений хлора заслуживает внимания потенциометрический метод последовательного титрования гипохлорита, хлорита и хлората раствором мышьяка (III) с платиновым электродом в присутствии катализатора — тетраоксида осмия [7]. Однако сами авторы отмечают меньшую точность метода по сравнению с иодометрическим определением. Ранее нами были разработаны надежные методики вольтамперометрического, потенциометрического и спектрофотометрического определения активного хлора, позволяющие с высокой точностью определять содержание активного хлора в широких диапазонах концентраций. Хлорит и хлорат-ионы не определяют [9–11].

Целью данного исследования была разработка методик количественного определения всех хлорсодержащих неорганических компонентов, а именно ClO^- , ClO_2^- и ClO_3^- -ионов, которые могут присутствовать в растворах гипохлорита натрия медицинского и ветеринарного назначения, полученных электрохимическим способом.

Методика эксперимента

Анализировали растворы гипохлорита натрия, полученные электролитическим способом с помощью электролизеров СТЭЛ-10Н-120-01 (мод. 20-03) и ДЭО-01-МЕДЭК.

Концентрацию хлорид-ионов в растворах определяли потенциометрическим титрованием раствором нитрата серебра по методике приведенной в ИСО 6353/2-83.Р.32.3.1. Определение величины рН анализируемых растворов проводили с помощью портативного рН-метра Checker.

Потенциометрическое титрование проводили с помощью комбинированного цифрового вольт-

метра Ц4313 с платиновым индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения, а также иономером ЭВ-74 в комплекте с приставкой БАТ-15.

Стандартный раствор гипохлорита натрия (до 0,5 моль/л) получали по прописям [12] пропуская Cl_2 через охлажденный до 0°C 2 М раствор NaOH . Свободный хлор получали по реакции хлорной извести с соляной кислотой при 30°C . Арсенит натрия (Aldrich) и тиосульфат натрия, приготовленный из фиксаналя, стандартизировали по прописям. Использовали препарат NaClO_3 марки хч.

Результаты и их обсуждение

Определение гипохлорит-ионов в модельных растворах, не содержащих другие оксо-ионы хлора, проводилось спектрофотометрическим методом с хлорфеноловым красным по разработанной ранее методике [11], арсенометрическим титрованием с индикаторной и потенциометрической фиксацией конечной точки титрования (к.т.т.), иодометрическим методом с крахмалом в соответствии с ГОСТ [5], а также иодометрическим методом с потенциометрической фиксацией к.т.т.

Прямое визуальное титрование гипохлорита стандартным раствором мышьяка (III) невозможно, так как гипохлорит разрушает индикаторы. Поэтому проводят обратное титрование избытка арсенит-ионов раствором иода в гидрокарбонатной среде в присутствии крахмала [6]. Скорость прямого взаимодействия гипохлорит-ионов с мышьяком (III) по реакции: $\text{AsO}_2 + \text{ClO}^- = \text{AsO}_3^- + \text{Cl}$, очень мала, поэтому стационарное значение потенциала в ходе потенциометрического титрования устанавливается в течение 5–8 мин, а скачок титрования размыт, что затрудняет титрование по методике, приведенной в [7], и приводит к завышенным результатам и значительной ошибке анализа (табл. 1). Кроме того, очевидным недостатком различных вариантов арсенометрического метода является токсичность используемых реактивов.

При определении концентрации гипохлорит-ионов классическим иодометрическим методом относительная ошибка определения составляет 3,5%. Как следует из данных табл. 1 из титриметрических методов следует отдать предпочтение иодометрическому титрованию с потенциометрической фиксацией к.т.т. Относительная ошибка определения — 2,6%.

Таблица 1

Определение содержания гипохлорита натрия в модельных растворах различными методами ($n=5$, $p=0,95$)

Метод определения	$C \pm \delta$, г/л	$C \pm \delta$, г/л	$C \pm \delta$, г/л
Спектрофотометрический с хлорфеноловым красным	$1,050 \pm 0,018$	$0,522 \pm 0,009$	$0,261 \pm 0,006$
Арсенометрический с индикатором крахмалом	$1,011 \pm 0,037$	$0,502 \pm 0,023$	$0,222 \pm 0,008$
Арсенометрический с индикатором крахмалом	$1,342 \pm 0,058$	$0,699 \pm 0,011$	$0,341 \pm 0,013$
Арсенометрический с потенциометрической фиксацией к.т.т.	$1,007 \pm 0,037$	$0,501 \pm 0,020$	$0,247 \pm 0,009$
Иодометрический с индикатором крахмалом	$1,072 \pm 0,025$	$0,530 \pm 0,011$	$0,277 \pm 0,012$
Иодометрический с потенциометрической фиксацией к.т.т.			

Условия потенциометрического определения ClO_3^- -ионов и суммы ClO_3^- и ClO_2^- -ионов с помощью полуавтоматической приставки БАТ-15

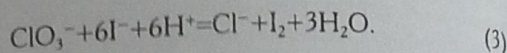
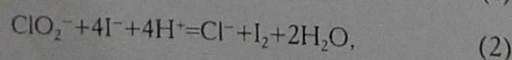
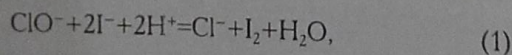
Определяемый компонент	Фоновый электролит	Скачок потенциала, мВ	$E_{\text{т.э.}}$, мВ	Время выдержки, с	Зона импульсной подачи, мВ
ClO_3^-	0,5M CH_3COOH	130–150	175 ± 3	30	3
ClO_3^- и ClO_2^-	1M H_2SO_4	100–120	145 ± 2	40	3

Установлено, что при потенциометрическом титровании выделившегося иода раствором тиосульфата натрия на фоне уксусной кислоты (0,1–0,5 моль/л) характерен резкий скачок потенциала вблизи точки эквивалентности. Равновесное значение потенциала устанавливается в течение 20–25 с, что позволяет осуществлять полуавтоматическое титрование с использованием блока автоматического титрования БАТ-15 в комплекте с микробюреткой и иономером ЭВ-74. Скачок титрования составляет 130–150 мВ (табл. 2). Зону импульсной подачи титранта определяли расчетно-графическим способом [12].

Определение концентрации хлорсодержащих оксо-ионов проводили в растворах гипохлорита натрия, полученных путем электролиза изотонического раствора хлорида натрия (0,9% NaCl) в стационарном бездиафрагменном электролизере ДЭО-01-МЭДЭК, а также полученные при электролизе рабочего раствора пищевого хлорида натрия (ГОСТ 13830-84) в проточном диафрагменном электролизере СТЭЛ-10Н-120-01 (мод. 20-03).

При pH близких к нейтральным (6,5–8,5) образующийся при электролизе молекулярный хлор диспропорционирует по реакции: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCl} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ($pK_{\text{гидр.}} = 3,42$ по Яковкину), и в растворе присутствует только Cl(I) в виде хлорноватистой кислоты и ее соли ($pK = 7,3$). Наличие органических и неорганических примесей в NaCl и в воде даже в очень малых концентрациях неизбежно приводит к образованию и других хлорпродуктов в результате как электрохимических, так и объемных химических реакций [4], поэтому, когда речь идет о медицинских и ветеринарных препаратах, необходимо точно фиксировать концентрацию хлорит- и хлорат-ионов в гипохлоритных растворах. Перхлорат-ионы в условиях эксперимента в растворах не обнаружены.

Для количественного определения всех возможных хлорсодержащих продуктов нами предложена методика, основанная на различной скорости восстановления хлора (I, III, V) из оксианионов иодидом калия до хлорид-ионов:

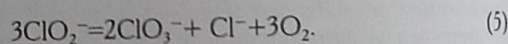
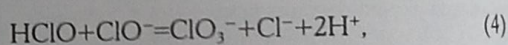


Выделившийся йод оттитровывали тиосульфатом натрия.

Ранее установлено, что в уксуснокислой среде ClO_2^- -ионы выделяют йод из йодида калия крайне медленно, а ClO_3^- -ионы вообще не реагируют с йодидом [7], поэтому на фоне 0,5 M уксусной кислоты возможно потенциометрическое определение гипохлорит-ионов в присутствии других оксо-ионов.

В минеральных кислотах, например 1–4 M серной кислоте хлорат-ионы восстанавливаются йодидом относительно быстро. В этих условиях титруется суммарное количество ClO_3^- и ClO_2^- -ионов. Скачок титрования составляет 100–120 мВ (табл. 2).

В гипохлоритных растворах хлорат-ионы образуются в результате электрохимической реакции и могут накапливаться вследствие протекания в растворе реакций:



На модельных системах нами установлена кислотность для определения ClO_3^- -ионов. На фоне 4–5 M, HCl реакция ClO_3^- с йодидом калия протекает количественно и с достаточной скоростью, а ошибка косвенного потенциометрического титрования составляет 3,2%. Таким образом, в солянокислых средах титруются все присутствующие в изучаемых растворах хлорсодержащие продукты, однако скачок титрования в этом случае составляет всего 50–60 мВ и полуавтоматическое титрование смеси суммы всех оксо-ионов невозможно.

Ход анализа

1. Определение гипохлорит-ионов

В стеклянный стаканчик на 50 мл вносят 2 мл изучаемого раствора, 10 мл раствора йодида калия, 10 мл раствора 1 M уксусной кислоты. Раствор перемешивают, накрывают часовым стеклом и оставляют в темном месте на 2 минуты. Выделившийся в результате реакции йод титруют 0,1 M раствором натрия тиосульфата порциями по 0,1 мл до значения потенциала 175 мВ (относительно н.х.э.).

Результаты определения гипохлорит-, хлорит- и хлорат-ионов в гипохлоритных растворах, полученных в электролизерах ДЭО-01-МЭДЭК и СТЭЛ-10Н-120-01

Таблица 3

Тип электролизера	Условия электролиза	pH	NaCl, г/л	NaClO, $X_1 \pm \delta$, г/л	NaClO ₂ , $X_2 \pm \delta$, г/л	NaClO ₃ , $X_3 \pm \delta$, г/л
ДЭО-01-МЭДЭК	5А, 6 мин	8,20	9,5	0,5215 $\pm$ 0,0121	0,0226 $\pm$ 0,0008	0,0107 $\pm$ 0,0003
ДЭО-01-МЭДЭК	5А, 6 мин	8,40	9,0	0,4843 $\pm$ 0,0172	0,0226 $\pm$ 0,0007	0,0994 $\pm$ 0,0030
ДЭО-01-МЭДЭК	5А, 6 мин	8,60	8,9	0,4100 $\pm$ 0,0120	0,0226 $\pm$ 0,0009	0,0350 $\pm$ 0,0013
ДЭО-01-МЭДЭК	5А, 20 мин	8,80	10,3	1,1540 $\pm$ 0,0370	0,0678 $\pm$ 0,0026	0,4083 $\pm$ 0,0120
ДЭО-01-МЭДЭК	5А, 20 мин	8,90	10,1	1,0800 $\pm$ 0,0350	0,0450 $\pm$ 0,0022	0,0880 $\pm$ 0,0027
СТЭЛ-10Н-120-01	4А, 27 л/ч	7,20	45,9	0,0918 $\pm$ 0,0031	0,0022 $\pm$ 0,0014	0,0191 $\pm$ 0,0003
СТЭЛ-10Н-120-01	8А, 27 л/ч	6,95	45,9	0,2344 $\pm$ 0,0093	Следовые количества	0,0225 $\pm$ 0,0008
СТЭЛ-10Н-120-01	10А, 27 л/ч	6,60	45,9	0,2967 $\pm$ 0,0117	Следовые количества	0,0281 $\pm$ 0,0009

Содержание натрия гипохлорита (X_1) в г/л рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(1/2\text{NaClO})}{V_{\text{проб}}} \quad (6)$$

2. Определение содержания хлорит-ионов

В стеклянный стаканчик на 50 мл вносят 2 мл изучаемого раствора, 10 мл раствора йодида калия, 10 мл раствора 2 М серной кислоты. Выделившийся в результате реакции йод титруют раствором натрия тиосульфата порциями по 0,1 мл до значения потенциала 145 мВ (относительно н.х.э.).

Содержание натрия хлорита (X_2) в г/л рассчитывают по формуле:

$$X_2 = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot [V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M(1/4\text{NaClO}_2)}{V_{\text{проб}}} \quad (7)$$

где $V_1(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — объем 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование в присутствии уксусной кислоты, а $V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — в присутствии серной кислоты.

3. Определение содержания хлорат-ионов

В стеклянный стаканчик на 50 мл вносят 2 мл изучаемого раствора, 10 мл раствора йодида калия, 10 мл раствора 8 М соляной кислоты. Выделившийся в результате реакции йод титруют раствором натрия тиосульфата порциями по 0,1 мл до и после скачка титрования. Строят кривую титрования в координатах $E(\text{мВ})-V(\text{мл})$.

Содержание натрия хлората (X_3) в г/л рассчитывают по формуле:

$$X_3 = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot [V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - V_2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)] \cdot M(1/6\text{NaClO}_3)}{V_{\text{проб}}} \quad (8)$$

где $V_3(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — объем 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование в присутствии соляной кислоты.

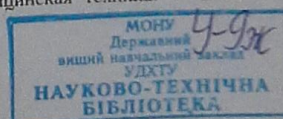
Соотношение концентраций определяется многими факторами: кислотностью раствора, концентрацией хлорид-ионов, характеристиками электролизера, режимом и временем электролиза, чистотой исходных веществ, временем и условиями хранения растворов (табл. 3). Определяемый минимум натрия хлорита и натрия хлората составляет 2 мг/л. S_1 не превышает 0,04.

Заключение

Для определения совместно присутствующих гипохлорит, хлорит- и хлорат-ионов предложено использовать йодометрический метод с потенциометрической фиксацией точки эквивалентности. Разработанная методика позволяет последовательно определять хлорсодержащие компоненты гипохлоритных растворов в зависимости от природы фоновых электролитов и pH среды: гипохлорит-ионы определяются в присутствии 0,5 М уксусной кислоты, суммарное количество гипохлорит- и хлорит-ионов устанавливается на фоне 1М серной кислоты и суммарного содержания хлора (I, III, V) можно определить в солянокислых растворах. В случае определения гипохлорит- и хлорит-ионов возможно использование полуавтоматического титрования с использованием мономера ЭВ-74 в комплекте с БАТ-15.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирюткин Г.В., Горлов И.Ф. Гипохлориты. — Волгоград: Химпром, 2002. — 484 с.
2. Порівняльна характеристика бактеріостатичної активності розчинів гіпохлориті натрію (ГХН) / Г.В. Кушнір, І.Я. Коцюмбас, І.М. Кушнір, О.М. Брезвін // Аграрні вісті. — 2005. — № 4. — С.26-27.
3. Иойрин А.Н., Артемьев Е.Т. Использование в лечебно-профилактических учреждениях электрохимической установки ЭЛМА-1 для получения растворов гипохлорита натрия // Медицинская техника. — 1990. — № 2. —



С.36-41.

4. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии / Величенко А.Б., Гиренко Д.В., Лукьяненко Т.В., Плаксиенко И.А. и др. // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2006. — № 6. — С.158-162.

5. ГОСТ 11086-76. Гипохлорит натрия. Технические условия. Введ. 24.05.76. — М.: Изд. стандартов, 1979. — 8 с.

6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 488 с.

7. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. Пер. с англ. — М.: Химия, 1982. — 624 с.

8. Фрумкина Н.С., Лисенко Н.Ф., Чернова М.А. Хлор. — М.: Наука, 1983. — 200 с.

9. Колос Е.Ю., Плаксиенко И.А., Тулюпа Ф.М. Определение активного хлора методом потенциометрического

титрования // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 1999. — № 2. — С.3-6.

10. Колос Е.Ю., Тулюпа Ф.М., Плаксиенко И.А. Йодид калия как посредник при вольтамперометрическом определении активного хлора в водах // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 1999. — № 3. — С.9-12.

11. Спектрофотометрический метод определения активного хлора в водах с применением хлорфенолового красного / Е.Ю. Колос, И.А. Плаксиенко, К.С. Бурмастров, Ф.М. Тулюпа // *Вопр. химии и хим. технологии*. — 2000. — № 1. — С.44-47.

12. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы. — М.: Госхимиздат, 1947. — 574 с.

13. Супрунович В.И., Шевченко Ю.И., Плаксиенко И.А. К выбору режима работы титратора БАТ-15 // *Зав. лаборатория*. — 1984. — Т.50. — № 7. — С.15-17.

Поступила в редакцию 06.07.2006